

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002154

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-080749
Filing date: 19 March 2004 (19.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/002154

12.04.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 9 日
Date of Application:

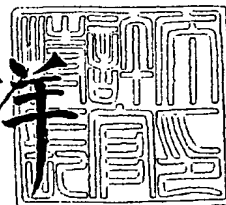
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 8 0 7 4 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 8 0 7 4 9]

出 願 人 三 洋 電 機 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 1 7 1 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 NPX1040014
【提出日】 平成16年 3月19日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 4/64
H01M 4/48
H01M 10/40

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
【氏名】 井上 尊 夫

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
【氏名】 堂上 和 範

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
【氏名】 ユ デニスヤウワイ

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
【氏名】 藤 本 正 久

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
【氏名】 藤 谷 伸

【特許出願人】
【識別番号】 000001889
【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】
【識別番号】 100103735
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴木 隆盛

【選任した代理人】
【識別番号】 100102635
【弁理士】
【氏名又は名称】 浅見 保男

【選任した代理人】
【識別番号】 100106459
【弁理士】
【氏名又は名称】 高橋 英生

【選任した代理人】
【識別番号】 100105500
【弁理士】
【氏名又は名称】 武山 吉孝

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 072845
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9901715

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

正極活物質としてリン酸鉄リチウムを含有する正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池であって、

前記正極は前記正極活物質と導電剤と結着剤とからなる正極合剤層が正極集電体上に形成されているとともに、

前記正極集電体は厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満であるとともに、前記正極合剤層に接する面の平均表面粗さ R_a が $0.026\text{ }\mu\text{m} < R_a \leq 0.18\text{ }\mu\text{m}$ の関係を有していることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】

前記正極活物質としてのリン酸鉄リチウムは平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質電池。

【請求項 3】

前記正極集電体は粗面化处理されたアルミニウム箔であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の非水電解質電池。

【請求項 4】

前記粗面化处理はブラスト法による研磨であることを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解質電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解質電池

【技術分野】

【0001】

本発明は正極活物質としてリン酸鉄リチウムを含有する正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池に係わり、特に、正極活物質との密着性が向上した正極集電体の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

高エネルギー密度の二次電池として、電解液に非水電解液を使用し、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行わせるようにした非水電解質二次電池が高エネルギー密度が要求される用途で利用されるようになった。このような非水電解質二次電池としては、一般に、正極活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を用いるとともに、負極活物質としてリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料やリチウム金属やリチウム合金が使用されている。また、非水電解液として、エチレンカーボネート (EC) やジエチルカーボネート (DEC) 等の有機溶媒にホウフッ化リチウム (LiBF_4) や六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) 等のリチウム塩からなる電解質を溶解させたものが使用されている。

【0003】

ところで、コバルト (Co) は埋蔵量が限られており、希少な資源であるために高価である。このため、 LiCoO_2 を用いた電池の生産コストが高くなるという問題があった。また、 LiCoO_2 を用いた電池の場合、充電状態の電池が通常の使用状態では考えられないような高温になると熱安定性が極端に低下するという問題があった。このため、 LiCoO_2 に代わる正極材料として、スピネル構造のマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) やニッケル酸リチウム (LiNiO_2) 等の利用が検討されている。ところが、 LiMn_2O_4 は十分な放電容量が期待できず、また電池温度が高まるとマンガンが電解液中に溶解する等の問題点を有していることが明らかになった。一方、 LiNiO_2 は放電電圧が低くなる等の問題点を有していることが明らかになった。

【0004】

そこで、近年、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) 等のオリビン型リン酸リチウムが、 LiCoO_2 に代わる正極材料として注目されるようになった。このオリビン型リン酸リチウムは、一般式が $\text{Li}_x\text{M}_{1-(d+t+q+r)}\text{D}_d\text{T}_t\text{Q}_q\text{R}_r(\text{XO}_4)$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{Ni}$ の少なくとも一種類を含む、 $\text{X}=\text{Si}, \text{S}, \text{P}, \text{V}$ の少なくとも一種類を含む、 D は 2 価のイオンから選ばれ $\text{D}=\text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ 、 T は 3 価のイオンから選ばれ $\text{T}=\text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Zn}^{3+}, \text{V}^{3+}$ 、 Q は 4 価のイオンから選ばれ $\text{Q}=\text{Ti}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{V}^{4+}$ 、 R は 5 価のイオンから選ばれ $\text{R}=\text{V}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ であり、 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq d, t, q, r \leq 1$) で表されるリチウム複合化合物であり、核となる金属元素 M の種類によって作動電圧が異なる。

【0005】

このため、核となる金属元素 M を適宜選択することにより電池電圧を任意に選定できるという利点がある。また、理論容量も $140 \text{ mAh/g} \sim 170 \text{ mAh/g}$ 程度と比較的高いので、単位質量あたりの電池容量を大きくすることができるといえる利点がある。さらに、一般式における M として鉄を選択することができ、鉄は産出量が多く、安価であることから鉄を用いることにより生産コストを大幅に低減させることができるという利点を有する。

【0006】

しかしながら、オリビン型リン酸リチウムを非水電解質電池用の正極活物質として使用するには未だ解決すべき問題があり、特に、つぎのようなことが大きな問題となっている。即ち、オリビン型リン酸リチウムは電池充放電時のリチウムの脱挿入反応が遅く、また

はコバルト酸リチウム (LiCoO_2) やニッケル酸リチウム (LiNiO_2) あるいはマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) などと比較して電子導電性が非常に低い。このため、オリビン型リン酸リチウムを用いた電池は、特に、ハイレート放電時に分極が増大するため、顕著に電池特性が劣化するという課題がある。この問題を解決するため、 LiFePO_4 の一次粒子の粒径が $3.1\ \mu\text{m}$ 以下と非常に小さく、比表面積が十分に大きな正極活物質を使用することが特許文献1で提案されるようになった。

【0007】

この特許文献1にて提案された正極活物質を使用することにより、導電剤との接触面積が大きくなり正極活物質の電子導電性は良好なものとなると考えられるが、粒径の小さな正極活物質を使用するため、正極活物質の充填密度が低下して、電池全体としてのエネルギー密度も低下するという問題点がある。また、オリビン型リン酸リチウムは正極集電体である金属箔との密着性が低く、結着剤を混合していても正極集電体から剥がれ落ちやすいという問題点がある。これまでに、表面粗さの粗い正極集電体に正極合剤を備えることにより、正極活物質の正極集電体からの剥離を押さえる手法が特許文献2にて提案されている。

【特許文献1】特開2002-110162号公報

【特許文献2】特開平5-6766号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところが、従来から正極活物質として利用されている LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{Li}_{x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, LiMn_2O_4 および $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ などは特許文献2に記載の表面粗さを有する正極集電体を用いても、あるいは特許文献2に記載の表面粗さを有さない正極集電体を用いた場合にも、十分な量の正極活物質を正極集電体上に配置することが可能である。これに対して、オリビン型リン酸リチウムは正極集電体である金属箔との密着性が低いために、結着剤を混合していても正極集電体から剥がれ落ちてしまうという問題点がある。

【0009】

ところで、正極活物質を正極集電体から剥離させないためには正極合剤層の厚みを薄くすれば良いが、正極合剤層の厚みを薄くすると正極全体の厚み中に占める正極集電体の割合が高くなり、正極としての体積エネルギー密度が低下するという問題点がある。また、オリビン型リン酸リチウムは、従来から用いられてきた LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{Li}_{x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, LiMn_2O_4 および $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ などに比べて電気抵抗が大きいため、大きな電流で充放電を行なった場合に、電池の電圧が低下してしまうために十分な充放電容量が得られないという問題点もある。

【0010】

この問題を解決するために、オリビン型リン酸リチウムの表面に炭素をコーティングして導電性を向上させるなどの研究が行なわれているが、まだ充分とはいえない。正極活物質を正極集電体から剥離させないようにするために、正極合剤の塗布後に十分な圧延を行なわないと、体積エネルギー密度が低下するだけでなく、正極活物質、導電剤、正極集電体の接触面積が少なくなることにより負荷特性も低下する原因となる。

【0011】

そこで、本発明は上記のような問題点に鑑みてなされたものであり、正極活物質としてリン酸鉄リチウムからなるオリビン型リン酸リチウムを用いても、正極活物質と導電剤、導電剤と正極集電体、正極集電体と正極活物質との密着性を向上させて、体積エネルギー密度、負荷特性が向上した非水電解質電池を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成するために、本発明の非水電解質電池では、正極活物質としてリン酸鉄リチウムを含有する正極と、負極と、非水電解質とを備えている。そして、正極は正極活

物質と導電剤と結着剤とからなる正極合剤層が正極集電体上に形成されているとともに、正極集電体は厚みが $20\mu\text{m}$ 未満であるとともに、正極合剤層に接する面の平均表面粗さ R_a が $0.026\mu\text{m} < R_a \leq 0.18\mu\text{m}$ の関係を有していることを特徴としている。なお、表面粗さ R_a は、日本工業規格(JIS B 0601-1994)に定められており、例えば、表面粗さ計により測定することができる。

【0013】

ここで、従来から正極活物質として利用されている LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 および $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ は正極活物質自身の電子導電性が LiFePO_4 と比較して高く、正極活物質と導電剤、導電剤と正極集電体、正極集電体と正極活物質のそれぞれの密着性は大きな問題とはならない。このため、これらの正極活物質(LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)を用いた正極においては、正極集電体として粗面化処理を施していないアルミニウム箔を用いた場合と、粗面化処理を施したアルミニウム箔を用いた場合とで、充放電特性に大きな差異は認められない。

【0014】

ところが、リン酸鉄リチウム(LiFePO_4)は正極活物質自体の電子導電性が低いために、正極活物質と導電剤、導電剤と正極集電体、正極集電体と正極活物質のそれぞれの密着性が大きな問題となる。このため、リン酸鉄リチウム(LiFePO_4)を正極活物質とした場合は、正極集電体として粗面化処理を施していないアルミニウム箔を使用した場合よりも、粗面化処理を施したアルミニウム箔を使用した場合の方が、優れた充放電特性、特に、高レートにおいて優れた充放電特性を示すことが分かった。これは、粗面化処理を施したアルミニウム箔では正極合剤層との接触面積が増え、接触抵抗が小さくなるためであると考えられる。しかし、平均表面粗さ R_a (μm)が大きく、かつ厚みが薄いアルミニウム箔は強度上の問題から作製できない。

【0015】

この場合、正極集電体の厚みが厚くなると正極中に占める正極集電体の体積が増大して、正極の体積エネルギー密度が低下するので、正極集電体の厚みは $20\mu\text{m}$ 未満であることが望ましく、好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下が望まれる。一方、厚みが $20\mu\text{m}$ 未満のアルミニウム箔で引張り強度は $160\text{N}/\text{mm}^2$ 以上が望ましく、好ましくは $170\text{N}/\text{mm}^2$ 以上が望まれる。このためにはアルミニウム箔の平均表面粗さ(粗度)を制御する必要があるが、例えば、 $0.20\mu\text{m} \leq R_a$ の平均表面粗さを有するアルミニウム箔は技術的に $20\mu\text{m}$ 未満の厚みでは作製することが困難である。仮にできたとしても強度の問題などから電池用の集電体としては使用することが難しい。

【0016】

このため、厚みが $20\mu\text{m}$ 未満のアルミニウム箔を用いる場合は、平均表面粗さ R_a (μm)は $R_a \leq 0.18\mu\text{m}$ になるように限定する必要がある。しかしながら、平均表面粗さ R_a (μm)が小さ過ぎると、正極活物質と導電剤、導電剤と正極集電体、正極集電体と正極活物質のそれぞれの密着性を向上させるという効果が現れない。そして、 $R_a \leq 0.026\mu\text{m}$ の場合には正極活物質と導電剤、導電剤と正極集電体、正極集電体と正極活物質のそれぞれの密着性を向上させるという効果が発揮されなかった。

【0017】

これからの理由から R_a (μm)は $0.026\mu\text{m} < R_a \leq 0.18\mu\text{m}$ の範囲であることが必要である。つまり、リン酸鉄リチウム(LiFePO_4)を正極活物質として用いた非水電解質電池において、高いエネルギー密度を有する電池を作製するためには、正極集電体としてのアルミニウム箔の厚みを $20\mu\text{m}$ 未満にし、かつその且つ平均表面粗さ R_a (μm)は $0.026\mu\text{m} \leq R_a \leq 0.18\mu\text{m}$ の範囲に制御することが必要となる。

【0018】

このように、平均粗さ R_a (μm)が $0.026\mu\text{m} < R_a \leq 0.18\mu\text{m}$ の関係を有する正極集電体を用いることにより、正極活物質粒子と正極集電体との接触面積が大きく

なるため、正極活物質粒子と正極集電体との密着性が大きく向上する。このため、正極合剤層の厚みが厚くなるように正極合剤層を正極集電体上に形成しても、正極合剤層の正極集電体からの剥離を防止できるようになる。この結果、正極集電体が正極合剤層を保持した状態を維持できるようになるので、従来から正極活物質として使用されている LiCoO_2 並みの容量分を同じ面積の正極集電体上に塗布することが可能となる。

【0019】

また、正極合剤層と正極集電体の密着性が向上することにより、正極の圧延による正極合剤層の正極集電体からの剥離が抑制されるようになる。このため、充分な圧延を行なうことができ、体積エネルギー密度を向上させることができるとともに、正極活物質と導電剤の接触面積も多くなることから、正極全体での導電性がさらに向上し、正極の負荷特性も向上するようになる。

【0020】

また、正極集電体の表面粗さ R_a (μm)を $0.026\mu\text{m} < R_a \leq 0.18\mu\text{m}$ とするために、粗面化処理を施すが、このような粗面化処理としては、研磨法、エッチング法、めっき法などが望ましい。研磨法としては、ブラスト法による研磨やサンドペーパーによる研磨などが望ましい。エッチング法としては、物理的エッチングや化学的エッチングによる方法が望ましい。めっき法は、正極集電体の上に、表面に凹凸を有する薄膜層を形成することにより、表面を粗面化する方法である。めっき法としては、電解めっき法及び無電解めっき法が望ましい。この場合、正極集電体の材質としては、アルミニウムが望ましい。これは、アルミニウムは酸化電位が高く、正極充電時にも集電体が酸化溶解しないためである。

【0021】

なお、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) などのオリビン型リン酸リチウムとは、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_{1-(d+t+q+r)}\text{D}_d\text{T}_t\text{Q}_q\text{R}_r(\text{XO}_4)$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{Ni}$ の少なくとも一種類を含む、 $\text{X}=\text{Si}, \text{S}, \text{P}, \text{V}$ の少なくとも一種類を含む、 D は2価のイオンから選ばれ $\text{D}=\text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ 、 T は3価のイオンから選ばれ $\text{T}=\text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Zn}^{3+}, \text{V}^{3+}$ 、 Q は4価のイオンから選ばれ $\text{Q}=\text{Ti}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{V}^{4+}$ 、 R は5価のイオンから選ばれ $\text{R}=\text{V}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ であり、 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq d, t, q, r \leq 1$) で表されるオリビン型結晶構造を有する化合物である。

【0022】

代表的なものは LiFePO_4 , LiCoPO_4 などであるが、例えば $\text{Li}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{Nb}_{0.05}\text{Fe}_{0.30}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{PO}_4$ などもこれに該当する。特に、 LiFePO_4 は、原料となる鉄化合物の入手が容易であり、安価であるため好ましい。その他の遷移金属である Co , Ni , Mn 等を使用した場合にも、同じ結晶構造を有する粒子であることから、同様の効果が期待できる。

【0023】

また、この活物質は電子導電性が低いことが課題であり、層状岩塩構造を有するコバルト酸リチウムの導電性が約 $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 以上であるのに対して、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) の導電性は約 $10^{-10}\text{S}/\text{cm}$ である。このような低い導電性を上げるために粒子表面上に炭素コート、炭素付着等の表面の炭素処理やリチウムサイトの一部を遷移金属で置換するということが試みられている。このように、導電性を上げる処理を施したのも効果が期待できる。また、導電性の問題から粒子径を制御することも試みられており、本発明における作用効果は粒子径を制御した材料にも適用可能である。

【0024】

さらに、正極活物質の平均粒子径を $10\mu\text{m}$ 以下にすることにより、正極活物質の粒子内での充放電に伴うリチウムの拡散距離を制御することが可能となり、リチウムの挿入脱離に伴う抵抗を低減して、充放電特性を向上させる効果もある。また、粗度を制御することにより活物質粒子と正極集電体の接触面積を十分に確保しうる点では、粒子径を制御したリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) を用いることにおいてより効果的である。なお、

正極活物質の粒径をレーザー回折式粒度分布測定装置で測定したメディアン径 (R_{median}) とモード径 (R_{mode}) は共に $10\mu m$ 以下であることが望ましく、好ましくは $5\mu m$ 以下の粒子であることが望まれる。この場合、リン酸鉄リチウム ($LiFePO_4$) のブルナウアーエメットテラーの式より求めた比表面積は $10m^2/g$ 以上が望ましい。これは、リン酸鉄リチウム ($LiFePO_4$) の比表面積が大きくなると、正極集電体との接触面積がより大きくなるからである。

【0025】

また、正極活物質はリン酸鉄リチウム ($LiFePO_4$) と他の正極材料との混合物でも構わない。また、正極合剤に導電性粉末を混合することができ、導電性粉末を添加することにより、活物質粒子の周囲に導電性粉末による導電性ネットワークが形成されるので、正極内の集電性をさらに向上させることができる。導電性粉末としては、導電性カーボン粉末が好ましく用いられるが、導電性のある金属酸化物なども用いることができる。なお、導電性粉末の添加量が多すぎると正極活物質の混合割合が相対的に減少して、正極の充放電容量が小さくなるため、導電性粉末の添加量は正極合剤全体の質量に対して10質量%以下であるのが望ましい。

【0026】

また、このような正極を作製するに際しては、正極合剤層を正極集電体上に塗布・形成し、乾燥させた後、圧延を施すことが望ましい。このような圧延は圧延ローラー、プレス機を用いて施すことができ、圧延を施すことにより正極内の活物質の充填密度が向上して、それに伴って体積エネルギー密度を向上させることが可能となる。また、圧延を施すことにより、正極活物質と導電剤の接触面積が多くなることから、導電性がさらに向上し、負荷特性を向上させることができる。圧延の条件は圧延装置により異なるが、粗面化集電体を用いることによる正極合剤層と正極集電体との密着性を向上させる場合は、圧延後の正極活物質密度が $1.4g/cm^3$ 以上になるように圧延を施すことが望ましい。

【0027】

なお、非水溶媒は電池用非水溶媒として用いられる環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル類、アミド類等を用いるのが望ましい。ここで、環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが挙げられ、これらの水素基の一部または全部をフッ素化されているものも用いることが可能で、トリフルオロプロピレンカーボネートやフルオロエチルカーボネートなどが挙げられる。

【0028】

鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどが挙げられ、これらの水素の一部または全部をフッ素化されているものも用いることが可能である。エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0029】

環状エーテル類としては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテルなどが挙げられる。

【0030】

鎖状エーテル類としては、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルピニルエーテル、ブチルピニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、0-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチル

エーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルなどが挙げられる。

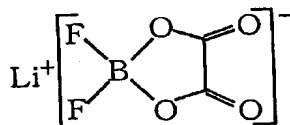
【0031】

ニトリル類としてはアセトニトリルなどが挙げられる。アミド類としてはジメチルホルムアミドなどが挙げられる。特に、電圧安定性の点からは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル類を使用することが好ましい。

【0032】

電解質としては、一般に非水電解質電池で用いられる電解質を用いることができ、 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{21+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ ($1, m$ は1以上の整数)、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ (p, q, r は1以上の整数)などを用いればよい。また、下記の化1に示されるようなジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウムなども用いることができる。これらの電解質は一種類で使用してもよく、また、二種類以上を組み合わせ使用してもよい。これらの電解質は、上述した非水溶媒に0.1~1.5M、好ましくは、0.5~1.5Mの濃度となるように溶解して使用するのが望ましい。

【化1】



【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

ついで、本発明の実施の形態を以下に説明するが、本発明はこの実施の形態に何ら限定されるものでなく、本発明の目的を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。なお、図1は本発明の正極を用いた試験セルを模式的に示す図である。

【0034】

1. 正極

(1) 実施例1

正極活物質である平均粒径(メディアン径(R_{median})とモード径(R_{mode})の両方が $3\mu\text{m}$ のリン酸鉄リチウム(LiFePO_4)と、導電剤としてのアセチレンブラック(電気化学工業製 デンカブラック)を混合した後、これに結着剤としてのポリアクリロニトリル(PAN)を添加して正極合剤とした。この場合、リン酸鉄リチウム(LiFePO_4)が90質量%で、アセチレンブラックが5質量%で、ポリアクリロニトリル(PAN)が5質量%となるように加えた。さらに、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を適量加えて混合し、スラリーを作製した。

【0035】

一方、表面粗さ R_a が $0.18\mu\text{m}$ ($R_a=0.18\mu\text{m}$)で、最大高さ R_{max} が $2.2\mu\text{m}$ ($R_{\text{max}}=2.2\mu\text{m}$)で、厚みが $19.4\mu\text{m}$ の粗面化プラスト処理が施されたアルミ箔からなる正極集電体を用意した。この後、作製したスラリーをドクターブレード法を用いて、この正極集電体の両面に塗布した。この後、ホットプレートを用いて 80°C で乾燥させて、NMPを揮散させた。乾燥後、 $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ のサイズに切り取り、ローラーを用いて所定の厚み(この場合は正極合剤層の片面の厚みは $60\mu\text{m}$)で、所定の活物質充填密度(この場合は $2.2\text{g}/\text{ml}$)となるように圧延した。これを 100°C で真空乾燥させて、実施例1の正極aとした。

【0036】

(2) 比較例1

粗面化ブラスト処理が施されていない表面粗さ R_a が $0.026\mu\text{m}$ ($R_a=0.026\mu\text{m}$)で、最大高さ R_{max} が $0.59\mu\text{m}$ ($R_{\text{max}}=0.59\mu\text{m}$)で、厚みが $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体を用いたこと以外は実施例1と同様にして正極を作製し、これを比較例1の正極 x とした。

【0037】

(3) 比較例2

表面粗さ R_a が $0.28\mu\text{m}$ ($R_a=0.28\mu\text{m}$)で、最大高さ R_{max} が $4.4\mu\text{m}$ ($R_{\text{max}}=4.4\mu\text{m}$)で、厚みが $30\mu\text{m}$ の粗面化ブラスト処理が施されたアルミニウム箔からなる正極集電体を用いたこと以外は実施例1と同様にして正極を作製し、これを比較例2の正極 y とした。

【0038】

2. 試験電池

ついで、上述のようにして作製した正極 a , x , y を用いて、図1に示すように、作用極としてこれらの正極11 (a , x , y)を用い、対極となる負極12と、参照極13とにそれぞれリチウム金属を用い、正極11と負極12との間にセパレータ14を配置した。これらを不活性雰囲気下において、各試験セル容器10内に収納するとともに、各試験セル容器10内に非水電解質15を注液することにより、試験セルA, X, Yをそれぞれ作製した。なお、実施例1の正極 a を用いたものを試験セルAとし、比較例1の正極 x を用いたものを試験セルXとし、比較例2の正極 y を用いたものを試験セルYとした。

【0039】

ついで、これらの試験セルA, X, Yを用いて、 0.1It の充電電流で電池電圧が 4.5V になるまで充電を行った後、 0.1It の放電電流で電池電圧が 2.0V になるまで放電を行って、1サイクル時の放電時間から活物質 1g 当たりの 0.1It 放電時の放電容量 (mAh/g)を求めると表1に示すような結果が得られた。この後、 0.2It の充電電流で電池電圧が 4.5V になるまで充電を行った後、 0.2It の放電電流で電池電圧が 2.0V になるまで放電を行うという充放電を2, 3, 4, 5, 6サイクルと繰り返した後、6サイクル時の放電時間から活物質 1g 当たりの 0.2It 放電時の放電容量 (mAh/g)を求めると表1に示すような結果が得られた。

【0040】

さらに、この後、 0.2It の充電電流で電池電圧が 4.5V になるまで充電を行った後、 0.5It の放電電流で電池電圧が 2.0V になるまで放電を行って、7サイクル時の放電時間から活物質 1g 当たりの 0.5It 放電時の放電容量 (mAh/g)を求めると表1に示すような結果が得られた。また、この後、 0.2It の充電電流で電池電圧が 4.5V になるまで充電を行った後、 1.0It の放電電流で電池電圧が 2.0V になるまで放電を行って、8サイクル時の放電時間から活物質 1g 当たりの 1.0It 放電時の放電容量 (mAh/g)を求めると表1に示すような結果が得られた。

【0041】

また、この後、 0.2It の充電電流で電池電圧が 4.5V になるまで充電を行った後、 2.0It の放電電流で電池電圧が 2.0V になるまで放電を行って、9サイクル時の放電時間から活物質 1g 当たりの 2.0It 放電時の放電容量 (mAh/g)を求めると表1に示すような結果が得られた。さらに、 2.0It 放電時の平均放電電圧を求めると、試験セルAは 2.8V であり、試験セルXは 2.6V であり、試験セルYは 2.8V であった。

【表1】

試験セルの種類	正 極 集 電 体				活物質 1 g あたりの放電容量				
	ブラスト処理	表面粗さ (μm)	最大高さ (μm)	厚み (μm)	0.1It (mAh/g)	0.2It (mAh/g)	0.5It (mAh/g)	1.0It (mAh/g)	2.0It (mAh/g)
A	有り	0.18	2.2	19.4	147.1	136.4	131.6	124.7	94.7
X	なし	0.026	0.59	15	147.6	136.1	130.1	120.5	83.3
Y	有り	0.28	4.4	30	147.3	136.1	131.2	124.5	94.5

【0042】

上記表1の結果から明らかなように、粗面化ブラスト処理が施されていないアルミ箔からなる正極集電体を用いた正極xを備えた試験セルXにおいては、高レートの放電になるに伴って活物質1gあたりの放電容量が低下していることが分かる。これに対して、粗面化ブラスト処理が施されたアルミ箔からなる正極集電体を用いた正極a, yを備えた試験セルA, Yにおいては、試験セルXに比較して、高レートの放電になるに伴って活物質1gあたりの放電容量が向上していることが分かる。これは、粗面化処理を施したアルミニウム箔をからなる正極集電体を用いた正極a, yにおいては、正極集電体となるアルミニウム箔と正極合剤層との接触面積が増大して、接触抵抗が減少したために、活物質の利用率が向上して活物質1gあたりの放電容量が増大したと考えられる。

【0043】

3. 体積エネルギー密度の測定

ついで、上述の試験結果に基づいて、これらの各正極a, x, yの体積容量密度を下記の(1)式に基づいて算出すると、下記の表2に示すような結果が得られた。

体積容量密度 (mAh/ml) = 正極活物質 1 g あたりの放電容量 × (正極活物質の質量 / 正極合剤の質量) × (活物質の充填密度) × (正極合剤層の厚み / 正極全体の厚み) . . . (1)

【0044】

ここで、例えば、正極aの1.0It放電時においては、正極活物質1gあたりの放電容量は124.7 (mAh/g)で、正極活物質の質量 / 正極合剤の質量 = 90 / 100で、活物質の充填密度は2.2 g/mlで、正極合剤層の厚み / 正極全体の厚み = (60 + 60) / (60 + 60 + 19.4) となる。これらの数値を上記(1)式に代入することにより、正極aの1.0It放電時の体積容量密度は212.5 mAh/mlであることが分かる。

【表2】

電池種類	正 極 集 電 体				体積エネルギー密度		2.0It 時の平均電圧 (V)
	ブラスト処理	表面粗さ (μm)	最大高さ (μm)	厚み (μm)	1.0It (mAh/ml)	2.0It (mAh/ml)	
A	有り	0.18	2.2	19.4	212.5	179.3	2.8
X	なし	0.026	0.59	15	212.1	162.9	2.6
Y	有り	0.28	4.4	30	197.2	166.3	2.8

【0045】

上記表2の結果から明らかなように、粗面化ブラスト処理が施されたアルミ箔からなる正極集電体を用いた正極yを備えた試験セルYであっても、1.0It放電時には、粗面化ブラスト処理が施されていないアルミニウム箔からなる正極集電体を用いた正極xを備えた試験セルXに比較して体積エネルギー密度が低下していることが分かる。また、粗面化ブラスト処理が施されたアルミ箔からなる正極集電体を用いた正極aを備えた試験セルAにおいては、試験セルXに比較して、1.0It放電時および2.0It放電時の両方において体積エネルギー密度が向上していることが分かる。

【0046】

これは、正極yにおいては、正極集電体となる粗面化アルミニウム箔の厚みが $30\mu\text{m}$ と比較的厚いために、正極中に占める正極集電体の体積が増大して、正極の体積エネルギー密度が低下したと考えられる。このため、正極集電体となる粗面化アルミニウム箔の厚みは正極aのように $20\mu\text{m}$ 未満であることが望ましい。この場合、厚みが $20\mu\text{m}$ 未満のアルミニウム箔の平均表面粗さ(粗度)を制御する必要があるが、 $0.20\mu\text{m} \leq R_a$ の平均表面粗さを有するアルミニウム箔は技術的に困難である。

【0047】

このため、厚みが $20\mu\text{m}$ 未満のアルミニウム箔を用いる場合は、平均表面粗さ R_a (μm)は $R_a \leq 0.18\mu\text{m}$ になるように限定する必要がある。しかしながら、平均表面粗さ R_a (μm)が小さ過ぎると、即ち、正極xのように $R_a \leq 0.026\mu\text{m}$ の場合には、表1及び表2の結果から明らかなように、正極活物質と導電剤、導電剤と正極集電体、正極集電体と正極活物質のそれぞれの密着性を向上させることができない。これからの理由から R_a (μm)は $0.026\mu\text{m} < R_a \leq 0.18\mu\text{m}$ の範囲になるように規定するのが望ましいといえることができる。

【0048】

このように、平均粗さ R_a (μm)が $0.026\mu\text{m} < R_a \leq 0.18\mu\text{m}$ の関係を有する正極集電体を用いることにより、正極活物質粒子と正極集電体との接触面積が大きくなるため、正極活物質粒子と正極集電体との密着性が大きく向上する。このため、正極合剤層の厚みが厚くなるように正極合剤層を正極集電体上に形成しても、正極合剤層の正極集電体からの剥離を防止できるようになる。この結果、正極集電体が正極合剤層を保持した状態を維持できるようになるので、従来から正極活物質として使用されている LiCoO_2 並みの容量分を同じ面積の正極集電体上に塗布することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0049】

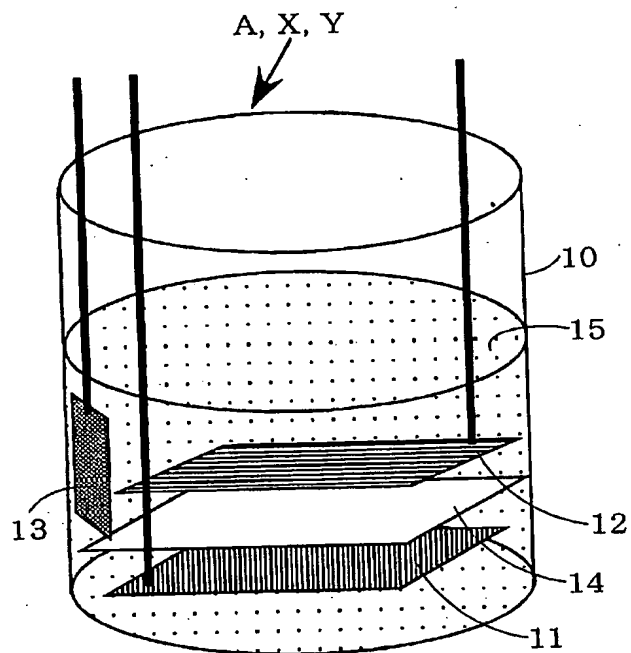
【図1】本発明の正極を用いた試験セルを模式的に示す図ある。

【符号の説明】

【0050】

A, X, Y…試験セル、10…試験セル容器、11…正極、12…負極、13…参照極、14…セパレータ、15…非水電解液

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 正極活物質としてオリビン型リン酸リチウムを用いても、正極活物質と正極集電体との密着性を向上させて、体積エネルギー密度、負荷特性が向上した非水電解質電池を提供できるようにする。

【解決手段】 本発明の非水電解質電池では、正極活物質としてリン酸鉄リチウムを含有する正11極と、負極12と、非水電解質15とを備えている。正極11は正極活物質と導電剤と結着剤とからなる正極合剤層が正極集電体上に形成されているとともに、正極集電体は厚みが $20\mu\text{m}$ 未満であり、かつ正極合剤層に接する面の平均表面粗さ R_a が $0.026 < R_a \leq 0.18\mu\text{m}$ の関係を有している。このような表面粗さを有する正極集電体を用いることにより、正極活物質粒子と正極集電体との接触面積が大きくなり、正極活物質粒子と正極集電体との密着性が向上し、体積エネルギー密度、負荷特性が向上する。

【選択図】 図1

特願 2004-080749

出願人履歴情報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

1993年10月20日

[変更理由]

住所変更

住所

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏名

三洋電機株式会社